

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-270205

(43)Date of publication of application : 27.10.1989

(51)Int.Cl.

H01F 1/06

B22F 1/02

(21)Application number : 63-099068

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 21.04.1988

(72)Inventor : KATO CHUICHI  
HANEDA TAKASHI  
SASAKI YUKIO**(54) HIGH CORROSION RESISTANCE RARE EARTH PERMANENT MAGNET, MATERIAL POWDER AND MANUFACTURE THEREOF****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To improve corrosion resistance by covering the surfaces of rare earth magnet powder of RE-Fe-B alloy with Zn alloy, and employing chrome plated high corrosion resistance rare earth element permanent magnet powder.

**CONSTITUTION:** After a Zn alloy film is formed on rare earth element magnet powder 2 of RE-Fe-B alloy (where RE: at least one type of rare earth elements including Y, Fe may be substituted for Co up to 20%), chrome plated high corrosion resistance rare earth element permanent magnet powder is employed. It does not potentially become noble as compared with Zn, sacrificing corrosion preventing effect is not reduced, composite treated films 1, 3 alloy plated with noble element as compared with the Zn and the Zn and chrome plated as plating methods of large self-protecting capacity provide corrosion resistance improving effect, and draping with resin in case of molding in later mixture with resin is improved.

As the chrome plating, electrolytic chrome plating is preferably employed, and the use of treating solution for further improving corrosion resistance by adding SiO<sub>2</sub> to a normal chrome plating bath is preferable. Thus, corrosion resistance can be improved.



4

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-270205

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月27日

H 01 F 1/06  
B 22 F 1/02

A-7354-5E  
E-7511-4K

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 高耐食性希土類系永久磁石、その原料粉末およびその製造法

⑯ 特 願 昭63-99068

⑰ 出 願 昭63(1988)4月21日

⑱ 発 明 者 加 藤 忠 一 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社  
第2技術研究所内

⑲ 発 明 者 羽 田 隆 司 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1 新日本製鐵株式会社  
第2技術研究所内

⑳ 発 明 者 佐々木 行 雄 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

㉑ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 大関 和夫

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

高耐食性希土類系永久磁石、その原料粉末  
およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) RE-Fe-B 系合金 (但し RE: Y を含む希土類  
元素のうち少なくとも一種類、Fe は Co で 20 % ま  
で置換してもよい) の希土類系磁石粉末表面に、  
Zn 系合金を被覆し、その後クロメート処理を施し  
た高耐食性希土類系永久磁石粉末を用いたことを  
特徴とする高耐食性希土類系永久磁石。

(2) RE-Fe-B 系合金 (但し RE: Y を含む希土類  
元素のうち少なくとも一種類、Fe は Co で 20 % ま  
で置換してもよい) の希土類系磁石粉末表面に Zn  
系合金を被覆し、その後クロメート処理を施した  
高耐食性希土類系永久磁石粉末。

(3) 急冷凝固法によって得られた希土類系磁石薄  
片あるいはその粉碎粉末を電導性を有する網上も  
しくは電中に置き、Zn 系合金イオンを含むめっき  
液中へ浸漬し、該網もしくは該電を通じて希土類

系磁石薄片に通電することによって、薄片上に Zn  
系合金皮膜を形成させた後、さらにクロメート処  
理を施し、その後薄片の場合は微粉砕して粉末状  
とすることを特徴とした請求項 2 記載の高耐食性  
希土類系永久磁石粉末の製造法。

(4) Zn 系合金が Zn と Sn, Ni, Cr, Co, Fe の元素の内の  
一種以上の元素との合金であることを特徴とする  
請求項 2 記載の高耐食性希土類系永久磁石粉末の  
製造法。

(5) Zn 系合金皮膜厚み  $t$  と希土類系永久磁石粉  
末の厚み  $l$  との比  $t/l$  が  $1/150$  以上  
 $1/4$  以下であることを特徴とする請求項 2 記載  
の高耐食性希土類系永久磁石粉末の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、裸材であれば大気中で容易に発錆し  
やすい希土類系永久磁石の耐食性を高めた高耐食  
性希土類系永久磁石、該磁石の原料用粉末および  
その製造法に関するものである。

(従来の技術)

希土類系永久磁石、特にRE-Fe-B系合金永久磁石は、大気中で容易に発錆しやすい性質をもっている。そのため、これらの永久磁石を、非常に高い部品精度が要求される小型電子機器等に用いた場合、磁石の表面が発錆、腐食することによって小型電子機器の性能を著しく劣化させ、大きな問題になっていた。

そのため、特開昭61-163266号公報にみられるPVD等の乾式メッキによるTi, Cr, Ni皮膜あるいは特開昭62-54868号公報にみられるような酸化膜の形成による防錆方法が採られてきた。しかしながら、これらの防錆方法は、卑な金属である希土類系永久磁石材料の上に貴な金属ないし酸化物を形成しているため、ピンホールが存在した場合全く役に立たず、そこからの発錆は防止しようがない。永久磁石はその使用性能上微小部でも発錆すれば全体性能を損ねるため、このような貴な金属での被覆防錆では希土類系永久磁石の劣耐食性を根本的に解決したことにはなっていない。  
(発明が解決しようとする課題)

#### {課題を解決するための手段}

本発明は自己保護能力も大きいZn系合金をめっきしてなる高耐食性の希土類系永久磁石粉末の製造を可能としたものである。

対象とする希土類系永久磁石は急冷凝固法により薄片を造り、これを微粉碎したものを樹脂と共に混合、成形して造られる。薄片は、その硬く脆い合金特性上コイル状に巻取ことは不可能であり、必然的に長さ20mm×幅5mm×厚さ30μm程度の極薄片となる。したがって、薄片および粉末は個別に通電しての電気めっきは極めて困難である。

本発明者らは、上記の耐食性の劣る希土類系永久磁石の耐食性向上について、電位的にZnよりあまり貴にならず、犠牲防食効果を落とさず、しかも自己保護能力の大きいめっき法を種々検討した結果、Znより貴なSn, Ni, Cr, Co, Feの諸元素とZnとの合金めっきとクロメート処理との複合処理がその目的に叶うこと、及び電導性網上に置くことあるいは液中に置くことによって容易に電気めっき

根本的に解決する被覆方法は、希土類系永久磁石よりもさらに卑な金属で被覆し、犠牲防食効果によって保護することしかない。しかしながら、卑な金属はそれ自体自己防食機能が弱いのが通常であり、犠牲防食効果の耐久寿命が短いのが欠点であった。

例えば、卑金属の代表的金属であるZn, Alは犠牲防食効果は大きいものの自己消耗も激しいため全体としての長期耐食性に劣る問題点を有する。

一方、鋼板への亜鉛めっきは電気めっきあるいは溶融めっきによりめっきされ、亜鉛めっき鋼板として家電、建築材料を中心に広く用いられていることは周知の通りであるが、本発明の対象とする粉末へのめっきは、溶融法では粉末の凝集を生じ、また電気めっきは通電が極めて困難なため満足できる方法がない。

そこで、希土類系永久磁石よりも電位的に卑であり、かつ自己保護能力も大きい金属被覆による高耐食性希土類系永久磁石の製造手段の開発が強く望まれていた。

が可能であることを見出し、本発明をなすに至った。

すなわち、本発明はRE-Fe-B系合金(但しRE: Yを含む希土類元素のうち少なくとも一種類、FeはCoで20%まで置換してもよい)の希土類系磁石粉末にZn系合金皮膜を形成させた後クロメート処理を施した高耐食性希土類系永久磁石粉末を用いた希土類系ボンド磁石に関するもので、そのZn系合金皮膜の形成方法として急冷凝固法により得られた希土類系磁石薄片を、電導性を有する網上に置き、Zn系合金イオンを含むめっき液中へ浸漬し、該網を通じて希土類系永久磁石薄片に通電することあるいは薄片を粉碎して得られる希土類系磁石粉末を電導性を有する液中に置き、Zn系合金イオンを含むめっき液中へ浸漬し、該網を通じて希土類系永久磁石粉に通電することを特徴とする。

本発明に用いるRE-Fe-B系合金薄片に対するZn系合金皮膜はZnとSn, Ni, Cr, Co, Feの元素の内の一種以上との合金であること、その皮膜厚みt。

と希土類系永久磁石粉の厚み $t_0$ との比 $t_0/t$ は $1/150$ 以上 $1/4$ 以下であることが望ましい。

電導性を有する網および筵は、この上に置かれた希土類系永久磁石薄片あるいは粉末に通電性を持たせるためのものであり、その材質は特に問わない。例えばステンレス、軟鋼、カーボンファイバー製でよい。しかし、薄片あるいは粉末の落下を防ぐため薄片の場合は網目の大きさは $5\text{mm}$ を超えないこと、粉末の場合は $30\text{mm}$ を超えないことが望ましい。網上の希土類系永久磁石薄片および筵中の粉末は、めっき均一性を出すため望ましくは互いに折り重ならない程度の疎らさか、もしくは多重積の場合は、網および筵を振動ないし回転させることによって、薄片および粉末が必ずめっき液と接触するよう配慮する。

本発明に用いるZn系合金皮膜はZnとSn, Ni, Cr, Co, Feの元素の内の一様以上との合金であればよい。Sn, Ni, Cr, Co, Feはいずれも電位的に貴な元素であるが、Znとの合金として析出したものはZnよりや

や貴になる程度であり、希土類系永久磁石よりは卑で十分犠牲防食効果を発揮することがわかった。しかも、これらの合金は純Znよりも中性液環境において自己腐食速度が遅いため純Znよりも下地の希土類系永久磁石を保護する期間が長くなる。Sn, Ni, Cr, Co, Feはあまりにも極微量ではその効果がなく、臨界量を超えて含有すると本来の貴な特性のために合金が希土類系永久磁石よりも貴になってしまうので、それぞれSn $1\sim 80\%$ 、Ni $0.5\sim 25\%$ 、Cr $0.5\sim 25\%$ 、Co $0.1\sim 10\%$ 、Fe $0.1\sim 25\%$ が最も望ましい。

これらの合金を析出させるめっき液組成はそれぞれの金属イオン量を所定の量にすればよく、特別な工夫は要しない。

めっきされた薄片は、通常の方法によって粉碎され、さらに成形加工される。希土類系永久磁石粉は極めて脆いので、粉碎時のみならず、成形加工時にも破断し新生面が露出する。しかし、合金の機械的性質から薄片の幅及び長さ方向にのみ破断し、板厚方向の破断はない。したがって、常に

板厚面が第1図に示すような破断非めっき面となって露出する。しかし、Zn系合金のめっき層であれば腐食環境に置かれた場合、全体を水膜が覆うために表面のめっき面が犠牲防食効果を発揮して、自らの腐食を防止するとともに非めっき端面の腐食をも防止し得るが、その効果を発揮するためには、破断面が板幅、長さ方向のみであるため、めっき皮膜厚みと希土類系永久磁石極薄片厚みとの比 $t_0/t$ 、 $t_0/t$ でもって制御することが可能であり、その比を $1/150$ 以上とすればよい。 $1/150$ 未満であればめっき皮膜と磁石粉厚み中央部との距離が離れすぎて犠牲防食効果が発揮できない。しかし、逆に $t_0/t$ が $1/4$ を超えると、非磁性めっき皮膜のために全体の磁気特性が劣化するため、上限を $1/4$ とするのが望ましい。

本発明のもう一つの特徴は、Zn系合金をめっきした後クロメート処理を施すことである。Znめっきの後耐食性向上及び塗料密着性向上を図ってクロメート処理を施すことは亜鉛めっき鋼板においては公知の事実であるが、希土類系永久磁石にお

けるZn系合金めっき後クロメート処理も耐食性向上に効果が認められ、またその後の樹脂を混入しての成形に際して樹脂との馴染みを良くする効果がある。クロメート処理は通常の方法で行えば良いが、耐食性向上を重視する必要があるため有利には電解クロメート処理が好ましく、また通常のクロメート処理浴に $\text{SiO}_2$ を添加して耐食性を一層向上させた処理液の使用も好ましい。

上述のような処理を施された粉末あるいは磁石成形体は、水洗、乾燥されて次工程処理に入ればよい。

#### (実施例)

##### 実施例1

Nd-Fe-B系の希土類系磁石合金を急冷凝固し、 $30\text{mm}$ 厚 $\times 4\sim 5\text{mm}$ 幅 $\times 20\sim 30\text{mm}$ の薄片とした後、ステンレス鋼製金網上に置き、電気めっきにより皮膜を約 $1\text{mm}$ 形成した(第1表の試料2, 4, 6, 8, 10, 12, 13, 14)。また粉末をステンレス鋼製の筵に入れ、めっき皮膜を形成した(試料3, 5, 7, 9, 11)。Zn-Sn

は有機カルボン酸浴、25℃、2A/㎠、それ以外は硫酸塩浴、50℃、5A/㎠で行った。さらにその後、クロム酸とほう酸とからなるクロメート処理液中へ室温で5秒間浸漬し、水洗、乾燥後、10φ×10mmHの円柱にプレス成形した後、耐食性を調べた。

第1表

試料	めっき種類	めっき厚み, μm	発錆試験結果, %
試料1	裸材	0	100
試料2	Zn	1.1	30
試料3	Zn-30Sn	1.2	0
試料4	Zn-70Sn	1.2	0
試料5	Zn-1.5Ni	0.9	0
試料6	Zn-12Ni	1.1	0
試料7	Zn-2.2Cr	1.2	0
試料8	Zn-10Cr	1.0	0
試料9	Zn-0.5Co	0.9	0
試料10	Zn-2Co	1.2	0
試料11	Zn-0.4Fe	1.0	0
試料12	Zn-15Fe	1.2	0
試料13	Zn-11Ni-3Cr	1.0	0
試料14	Zn-13Ni-1Co	1.1	0

ここで、めっき厚みは重量増からの換算値、発錆試験結果は恒温恒湿試験(90%, 60℃)500時間後の赤錆発錆率である。

試料3～14が本発明に関わるもの、試料1は希土類系永久磁石基材の比較材であり、試料2は純亜鉛をめっきした比較例である。

第1表より明かな如く、裸材に対しZnをめっきしたものは3倍程度耐食性がよくなっているものの赤錆発錆が見られた。本試験条件では極僅かな発錆でも磁石として使用困難であるので、純Znではまだ使用性能が不十分であるのに対し、本発明に関わるZnとSn, Ni, Cr, Co, Feとの合金をめっきしたものは全く発錆が見られず、極めて優れた耐食性を有している。

## 実施例2

Nd-Fe-B系の希土類系永久磁石合金を急冷凝固し、30μm厚×4～5mm幅×20～30mmの薄片とした後、ステンレス鋼製金網上に置き、Zn-12%Ni電気めっきを約1μm施した後、各種のクロメート処理を施し耐食性を調べた。

第2表

試料	クロメート処理	処理厚み	発錆試験結果
試料1	無処理	0mg/ml	10%
試料2	浸漬クロメート	20	0
試料3	浸漬SiO <sub>2</sub> クロメート	30	0
試料4	電解クロメート	30	0

ここで、クロメート処理厚みは重量増からの換算値、発錆試験結果はめっき後薄片を粉砕し、10φ×10mmHの円柱にプレス成形後、恒温恒湿試験(90%, 60℃)1500時間後の赤錆発錆率である。

試料2～4が本発明に関わるもの、試料1はZn-12%Niめっきのみのもので比較例である。

浸漬クロメート処理はCrO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>液に常温にて浸漬、浸漬SiO<sub>2</sub>クロメート処理はCrO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>,

+コロイダルシリカ液に常温にて浸漬、電解クロメート処理は $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 液中にて60℃で陰極電解して行った。

第2表より明かな如く、無処理材に対しクロメート処理を施したものは長時間の発錆試験においても耐食性がよくなっている。

### 実施例3

Nd-Fe-B系の希土類系永久磁石合金を急冷凝固し、30 $\mu\text{m}$ 厚 $\times$ 4 $\sim$ 5mm幅 $\times$ 20 $\sim$ 30mmの薄片とした後、ステンレス鋼製金網上に置き、Zn-Ni電気めっきを施した。通電時間を変えることによってめっき皮膜厚みを変化させ $t_o/t_s$ が変化するように調整した薄片を作製し、その後クロメート処理、粉砕処理を施し、10 $\phi$  $\times$ 10mmの円柱にプレス成形した後、磁気特性及び耐食性を調べた。耐食性は実施例1と同様な方法で行い、磁気特性は裸材に比べ最大エネルギー積差 $\Delta\text{BH}_{\text{max}}$ が1MG0e以下の劣化で済んだものを◎、1 $\sim$ 2MG0e劣化したものを○、2MG0e以上劣化したものを×とした。

試料3 $\sim$ 6が本発明に関わるものであり、試料1は裸材、試料2はめっき厚みの薄いもの、試料7は厚いもので、それぞれ比較例である。

第3表より明かな如く、 $t_o/t_s$ が1/160のものは磁気特性は問題ないものの耐食性が悪く、また、1/3の試料7は耐食性は極めて優れているが、磁気特性の劣化が激しいので、両者共に使用に耐えない。

### 〔発明の効果〕

本発明は、犠牲防食効果の大きくかつ自己保護能力の大きいZn系合金のめっきは全表面に施されていなくても有効な耐食効果が得られるという知見のもとに、電気めっきの手法により、工業的に容易にかつ安価にめっきした希土類系永久磁石粉末を製造するものであり、本防錆処理を施した高耐食性希土類系磁石粉末を用いた希土類系ボンド磁石はその優れた磁気特性を損ねることなく、最大の欠陥である劣耐食性を大幅に改善できるため、小型電子機器等用の永久磁石として使用して利点が大きく、極めて工業的に有用である。

第3表

試料No	めっき厚み $t_o$ $\mu\text{m}$	$t_o/t_s$	磁気特性	発錆試験結果
試料 1	0 $\mu\text{m}$	0	◎	100%
試料 2	0.18	1/160	◎	40
試料 3	0.24	1/130	◎	5
試料 4	0.43	1/70	◎	5
試料 5	1	1/30	◎	0
試料 6	6	1/5	○	0
試料 7	10	1/3	×	0

### 4. 図面の簡単な説明

第1図はZn系合金皮膜を施した希土類系永久磁石薄片の粉砕後の形状例を示す説明図である。

1、3…Zn系合金皮膜+クロメート皮膜、2…希土類系永久磁石粉末（フレーク状）。

特許出願人 新日本製鐵株式会社  
代理人 大 関 和 夫



第 1 図

